в размерах, морфологии первичных частиц и температурах распада структуры ваналита в зависимости от его катионной формы с несомненностью указывает на важную роль этих катионов в обеспечении связей между первичными частицами

и в построении всей структуры минерала.

Таким образом, гидратные слои и обменные сорбированные катионы являются важными составными элементами структуры исследованных минералов. При этом обменные катионы должны закономерно в определенных соотношениях входить в структуру алюмованадатов. В описанных алюмованадатах, по-видимому, имеет место гетеровалентный изоморфизм, при котором наряду с пятивалентным ванадием в структуру одновременно входят ионы четырехвалентного ванадия и и в том же эквиваленте обменные катионы (обычно Na и Ca).

Литература

Анкинович Е. А. (1962). Новый ванадиевый минерал—ваналит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 91, вып. 2. Анкинович Е. А. (1963). Новые данные о штейгерите из Южного Казах-

стана. В сб.: Вопр. минералогии и геохимии месторождений Казахстана. Изд. AH KaaCCP.

Грицаенко Г. С., Б. Б. Звягин, Р. В. Боярская, А. И. Горшков, И. Д. Самостоин, К. Е. Фролова. (1969). Методы электронной микроскопии минералов. Изд. «Наука».

Звягин Б. Б. (1964). Электронография и структурная кристаллография

глинистых минералов. Изд. «Наука». Курмакаева Ф. А. (1970). Изучение предварительно прогретых тонкодисперсных алюмованадатов методом реплик. В сб.: Матер. Всесоюзн. симпоз. по изучению и использованию глин и глинистых минералов. Изд. «Наука». Алма-

Пинскер З. Г., Б. К. Вайнштейн. (1954). Прецизионные измерения периодов решетки. Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, № 9.
Эйриш М. В. (1964). О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтимориллоните. Коллоидный ж., т. 26, вып. 5.
Еігіsh М. V., L. U. Tret'yakova. (1970). The role of sorptive layers

in the formation and change of the montmorillonite crystals structure. Clay Miner., v. 8, № 3.

Henderson E. R. (1935). Steigerite, a new vanadium mineral. Amer. Mi-

ner., v 20. Ross M. (1959) Mineralogical applications of electron diffraction. II. Studies of some vanadium minerals the Colorado Plateau. Amer. Miner., v. 44, No 3-4.

Институт геологических наук АН КазССР, г. Алма-Ата.

УДК 543.422.8: 549.1

Д. чл. Ф. А. Курмакаева

изучение ваналита методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа

Ваналит был открыт и описан Е. А. Анкинович (1962) в ванадиеносном горизонте Каратау. Эмпирическая формула минерала — NaAl $_8V_{75}^+O_{38}$ 30H $_2O$. Цвет яично-желтый, твердость не установлена из-за тонкодисперсности; удельный вес, определенный гидростатическим взвешиванием в спирте, 2.2—2.3. Цель настоящей работы — опре-

делить характер спайности, сингонии и параметры элементарной ячейки ваналита. Минерал изучался на электронном микроскопе УЭМВ-100 методами суспензий, реплик (Грицаенко и др., 1961) и микродифракции (Звягин, 1964). Для ультразвуко-

вого диспергирования суспензий использовалась установка УЗДН-1.

На электронных микрофотографиях суспензий (рис. 1) видно, что кристаллиты минерала (параллелограммы и их обломки) имеют пластинчатую форму. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии платино-угольных реплик с частиц ваналита. В зависимости от расположения частиц спайность проявляется по-разному: в виле реако очерченных полос и выколок.

в виде резко очерченных полос и выколок.
С помощью метода микродифракции удалось определить не только параметры кристаллической решетки, но и направления спайности. На рис. 3 приведены геометри-



Рис. 1. Электронная микрофотография суспензии ваналита.

ческая схема расположения точечных рефлексов, индексы и направления выбранных осей. Выбор осей производится в согласии с симметрией данной сетки по установленным в кристаллографии правилам (Белов, 1951). Примитивная элементарная ячейка

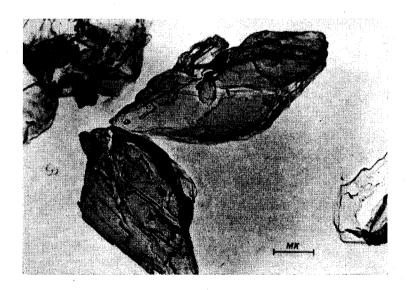


Рис. 2. Электронная микрофотография платино-угольной реплики с частиц ваналита.

имеет угол $\beta^*=84^\circ30'$, т. е. может быть триклинной или моноклинной. Больший параметр обозначим a, а другой — c. Значения параметров ($a=12.591\pm0.022$, $c=10.923\pm0.013$ Å, $\beta=95^\circ30'\pm20'$) были вычислены по микродифракционным

картинам с внутренним Al стандартом (Пинскер, Вайнштейн, 1954). В соответствии с таким обозначением можно сказать, что кристаллиты ваналита ориентируются на подложку плоскостью (010). На электронных микрофотографиях реплик также

видно, что частицы минерала сложены тонкими пластинками и что при диспертировании минерал разбивается по этим плоскостям спайности. Так как микродифракционная картина кристаллитов ваналита всегда одна и та же, то спайность по (010) является совершенной. Из сравнения каждой микродифракционной картины с соответствующим ей кристаллитом видно, что по направлению удлинения (100) также существует спайность.

Просмотр большого количества электронных микрофотографий показал, что углы кристаллитов имеют различные значения. На рис. 4 приведена кривая распределения углов кристаллитов, построенная по данным 350 замеров. Точность измерения углов равна ±30′. По оси ординат отложено число кри-

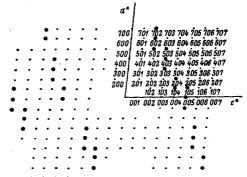


Рис. 3. Геометрическая схема расположения точечных рефлексов.

сталлитов с одинаковыми углами, а *по оси абсцисс* — значение угла. Появление углов в 37, 44, 47 и 50° можно объяснить существованием спайности по направлениям (101) и (10 $\overline{1}$), как показано на схеме элементарной ячейки ваналита (рис. 5).

Межилоскостные расстояния и интенсивности ваналита

I	дэкспер.	атвор.	ħħl	I	дэкспер.	dreop.	hkl	I	аэкспер.	$d_{ t reop}$.	hki
100	10.70	10.78	010	18	2,620	2.616	303	2	1.789	1.786	206
42	8.52	8.63	101	10	2.020	2.626	$22\overline{3}$	-	105	1.790	700
37	7.90	7.85	101	3	2.576	2.574	$42\overline{1}$		}	1.791	$24\overline{4}$
30	6.33	6.27	200	})	2.585	204	3	1.773	1.769	106
		6.33	111	9	2.529	2.524	<u>1</u> 33		[1.771	542
30	5.34	5.22	$20\overline{1}$	1	}	2.534	$41\bar{2}, \underline{3}23$	4	1.737	1.737	514
45		5.35	020	_		2.532	141		ļ	1.739	$604, 60\overline{3}$
15	4.12	4.17	300	5 3	2.466	2.459	$13\bar{3}$	}	ļ	1.740	701
15	4.01	4.00 4.03	212 301	3	2.356	$2.350 \\ 2.351$	$\begin{array}{c} 32\overline{3} \\ 21\overline{4} \end{array}$	3	1.685	1.741	$23\overline{5}$ $12\overline{6}, 444,$
		4.03	301]		4.551	214	٥	1.005	1.000	543
5	3.798	3.780	301]	2.364	502	·	ľ	1.689	415, 145
$\ddot{3}$	3.720	3.719	122	5	2.296	2.302	233	3	1.657	1.654	702, 624,
			-		ł						$62\overline{3}$
		3.735	$22\overline{1}$	27	2.252	2.258	$42\overline{3}$! .)	1.658	435
3	3,660		$21\overline{2}$			2.262	521			1.660	245
12	3.578	3.572	$12\overline{2}$	5	2.090	2.086	423	3	1.636	1.638	406
3	0.000	3.568	030		[2.089	600, 601		4 040	1.641	326
3	3.398	3.390	113 103	7	1.963	2.094	234	3	1.619	1.618	$22\overline{6}$
		3.395	103	' '	1.905	1.962	404, 215, 125		ĺ	1.619	416
30	3.308	3.297	131	ł	}	1.969	225,532	ļ		1.620	136
00	0.500	3.308	312	9	1.897	1.889	603	3	1.559	1.554	535, 007
3	3.236	3.236	113	1		1.890	$60\overline{2}$			1.559	107
	ļ	3.248	131	4	1.868	1.866	144	ł	ł	1.563	$634,63\overline{3}$
18	3.123	3.132	400	ļ	}	1.868	442	21	1.518	1.519	$625, 62\overline{4}$
		3.133	213	1	}	1.870	$22\overline{5}, 34\overline{3}$	4	1.408	1.406	50 <u>ē</u>
6	3.050	3.039	312	ł	}	1.871	532			1.412	307
10	2.976	2.969	411	3	4 097	1.872	405	8	1.328	1.327	118
10	2.938	2.971 2.936	$\begin{vmatrix} 123 \\ 40\overline{1}, 132 \end{vmatrix}$	1 3	1.824	1.821	235 524		}	1.330	308
3	2.841	2.832		[1.823	324 443		1		
· ·	2.041	2.834			[1.825	541	l	1	}	
			192)		1.020	041	1	1	1	ł
				ļ	l	1	Į	ĺ	{	į	1

Примечание Условия съемки: дифрактометр УРС-50 ИМ, $\mathrm{Cu}_{\mathbf{K}_{\alpha}}$ излучение, 35 кв, 10 ма.

Таким образом, сочетание метода микродифракции с электронномикроскопическим позволило установить, что кристаллиты ваналита имеют 4 направления спайности: (010), (100), (101) и $(10\overline{1})$.

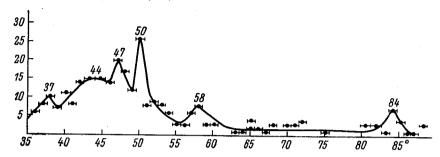


Рис. 4. Кривая распределения углов кристаллитов ваналита.

Для определения значения параметра b была использована методика, применяемая при определении параметра c на дифрактометре для глинистых минералов (Рентгеновские методы. . . , 1965). Так как для ваналита базальными будут отражения

•101 1/11 *100* 100 • 101 001 • 101

Рис. 5. Схема элементарной ячейки с диагональными плоскостями спайности.

Углы 1, 2, 3 и 4 равны соответ-ственно 50, 44, 37 и 47°.

типа (0k0), то первый сильный рефлекс на дифрактограмме был принят за параметр $b=10.70\pm0.07~{
m \AA}.$

Дифрактограмму ваналита удалось проиндицировать (Миркин, 1961), считая ячейку моноклинной. со значениями параметров, определенными по микродифракционным картинам и из дифрактограммы. приведены значения межплоскостных расстояний (экспериментальные и теоретические), индексов (hkl) и относительных интенсивностей. Так как дифрактограмма проиндицировалась хорошо, то можно считать, что принятая примитивная ячейка действительно является моноклинной. Число формульных единиц в ячейке г равно единице.

Из симметрии микродифракционной картины и значений индексов (hkl), которые присутствуют все на дифрактограмме, можно сделать вывод, что ваналит имеет пространственную группу P2/m, P2 или

Автор выражает глубокую благодарность Е. А. Анкинович за предоставление образцов вана-

лита, а также А. П. Яровому и В. Б. Макарову за большую помощь в проведении исследований на электронном микроскопе и дифрактометре.

Литература

Анкинович Е. А. (1962). Новый ванадиевый минерал — ваналит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., вып. 2, ч. 91.

Бестован. минер. оощ., вып. 2, ч. 31. Белов Н. В. (1951). Структурная кристаллография. Изд. АН СССР. Грицаенко Г. С., Е. С. Рудницкая, А. И. Горшков. (1961). Электронная микроскопия минералов. Изд. АН СССР. Звягин Б. Б. (1964). Электронография и структурная кристаллография гли-

нистых минералов. Изд. «Наука».

Миркин Л. И. (1961). Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз.

Пинскер З. Г., Б. К. Вайнштейн. (1954). Прецизионные измерения периодов решетки. Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, вып. 9.

Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. (1965). Изд. «Мир».

Институт геологических наук АН КазССР. г. Алма-Ата.